

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

The report has been prepared taking into account the search report including

D1: US 4791226 A

D1: US 4892972 A

D1: EP 0222499 A1

D1: EP 0222500 A1

D1: SU 1660282 A1

The result of the analysis of the above sources is as follows.

Catalytic compositions, methods of their preparation, and methods of terephthalic acid purification with the compositions are described in D1 and D2. The catalyst of D1 comprises palladium crystallite on porous carbon carrier consisting of granulated activated carbon with specific surface area of  $\geq 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ; the longitudinal length of the crystallites is  $< 35 \text{ \AA}$ . The catalyst of D2 comprises palladium and additionally a metal of Group VIII: ruthenium, rhodium or platinum on a carbon carrier. The methods of catalyst preparation in D1 and D2 include contacting of activated carrier with nonaqueous solution of a palladium salt or palladium and a Group VIII metal in an organic solvent inert in respect to carrier.

In the application the method of catalyst preparation includes using of carbon material with characteristics different from known from the prior art and contacting of the carrier is provided with aqueous solutions of metal salts.

In D3, D4 the purification of terephthalic acid is conducted by first passing the acid solution through a layer of primary catalyst granules, then – secondary catalyst, whereas in D3 the primary catalyst is Pd/carbon (Pd/C) and the secondary is Rh/C, and in D4 – vice versa.

In D5 a catalyst for terephthalic acid purification and a method of its preparation are described. The catalyst contains palladium on a carrier comprising 3-50 weight% of pyrolytic carbon and 50-97 weight% of porous activated carbon material; the method of its preparation includes additional treatment of the carrier with gaseous hydrocarbons at 700-1200°C.

Thus neither of the above citations discloses use of mesoporous graphitic material as carbon material with mesopores of certain size, their portion in the total amount of pores, degree of graphite-similarity, and certain distribution of metal crystallite in the total volume of carbon material granules (independent Claim 1).

Independent Claims 7, 12 dealing with the catalytic composition preparation and the method of terephthalic acid purification, also include the above features.

Therefore the claimed invention meets the requirements of novelty and inventive level.

The claimed invention can be realized in industry.

09/980774  
1700  
**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/RU99/00477	International filing date (day/month/year) 09 December 1999 (09.12.99)	Priority date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 23/40, 21/18, 37/02, C07C 51/42		
Applicant INSTITUT KATALIZA IMENI G.K. BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIYA ROSSIISKOI AKADEMII NAUK		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 26 December 2000 (26.12.00)	Date of completion of this report 28 May 2001 (28.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/RU	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/RU99/00477

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

RU 00/00477

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

The following information sources cited in the search report were used for establishing the present examination report:

D1 - US 4791226 A

D2 - US 4892972 A

D3 - EP 0222499 A1

D4 - EP 0222500 A1

D5 - SU 1660282 A1

The analysis of the above-mentioned information sources led to the following conclusions. D1 and D2 disclose catalytic compositions, methods for preparing the same and methods for purifying terephthalic acid using the same. The catalyst of D1 includes palladium crystallites provided on a porous active-carbon carrier that consists of active-coal granules having a specific surface area higher than or equal to 600 m<sup>2</sup>/g, the crystallites having a length in the longitudinal direction that is lower than 35 Å. D2 discloses a catalyst that contains palladium and an additional metal which are provided on a carbon carrier, the metal being selected from group VIII comprising ruthenium, rhodium and platinum. The methods for preparing the catalysts described in D1 and D2 involve bringing the active carrier in contact with a non-aqueous

solution of palladium salt or of palladium and a group VIII metal in an organic solvent that is inert relative to the carrier.

The method of the present invention for preparing the catalyst involves using a carbon material with characteristics that differ from the known ones, and bringing this carrier into contact with aqueous solutions of metal salts.

In D3 and D4, the purification of terephthalic acid is carried out by forcing the acid solution through a first layer of granules of a first catalyst and through another layer of granules of a second catalyst; the first catalyst of D3 consists of Pd/ on coal (Pd/C) while the second consists of Rh/C, and vice-versa in D4.

D5 describes a catalyst for purifying terephthalic acid as well as a method for preparing the same. The catalyst contains palladium provided on a carrier that contains 3-50 wt % of pyrolitic carbon and 50-97 wt % of an active porous carbon-based material. The method for producing this catalyst involves further processing of the carrier at a temperature of 700-1200° C using gaseous hydrocarbons.

Accordingly, none of the above-mentioned information sources discloses the use of a carbon material that consists of a mesoporous graphite-like material having mesopores of predetermined dimensions representing a given portion of the global pore volume, having a given level of graphite likeness, and with a predetermined distribution of the metal crystallites in the volume of the carbon material granules (independent Claim 1).

The independent Claims 7, 12, that characterise a method for preparing the catalytic composition and a method for purifying terephthalic acid, also include the above-mentioned features.

Consequently, the solution proposed in the present

invention is novel and meets the criterion of inventive step.

The solution proposed in the present invention meets the criterion of industrial applicability.

## ДОГОВОР О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ

## РСТ

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ МЕЖДУНАРОДНОЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

(статья 36 и правило 70 РСТ)

№ дела заявителя или агента:	Для дальнейших действий см. уведомление о пересылке заключения международной предварительной экспертизы (форма РСТ/ІРЕА/416).	
Номер международной заявки: РСТ/RU 99/00477	Дата международной подачи: 09 декабря 1999 (09.12.1999)	Самая ранняя дата приоритета: 29 июля 1999 (29.07.1999)
Международная патентная классификация (МПК-7): B01J 23/40, 21/18, 37/02, C07C 51/42		
Заявитель: ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМЕНИ Г.К. БОРЕСКОВА и др.		
<p>1. Данное заключение международной предварительной экспертизы подготовлено настоящим Органом международной предварительной экспертизы и направлено заявителю в соответствии со статьей 36 РСТ.</p> <p>2. Данное заключение содержит всего <u>3</u> листа, включая данный общий лист</p> <p><input type="checkbox"/> Данное заключение сопровождается также ПРИЛОЖЕНИЯМИ, т.е. листами описания, формулы и/или чертежей, которые были изменены и являются основой для данного заключения и/или листами, содержащими исправления, представленные настоящему Органу (см.Правило 70.16 и пункт 607 Административной инструкции РСТ).</p> <p>Упомянутые приложения содержат всего _____ листов</p> <p>3. Данное заключение содержит информацию, относящуюся к следующим разделам</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Основа заключения</p> <p>II <input type="checkbox"/> Приоритет</p> <p>III <input type="checkbox"/> Отсутствие заключения относительно новизны, изобретательского уровня и промышленной применимости</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Нарушение единства изобретения</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Утверждение относительно новизны, изобретательского уровня и промышленной применимости; ссылки и пояснения в обоснование утверждения (Статья 35(2))</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Некоторые цитируемые документы</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Некоторые дефекты международной заявки</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Некоторые замечания, касающиеся международной заявки</p>		
Дата представления требования: 26 декабря 2000 (26.12.2000)	Дата подготовки заключения: 28 мая 2001 (28.05.2001)	
Наименование и адрес Органа международной предварительной экспертизы: Федеральный институт промышленной собственности Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА	Уполномоченное лицо: В. Теплякова Телефон №: (095)240-2591	

Форма РСТ/ІРЕА/409 (общий лист) (июль 1998)

EV011018824US

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ МЕЖДУНАРОДНОЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Международная заявка №  
PCT/RU 99/00477

## I. Основа заключения

### 1. Элементы международной заявки:\*

- ☒ международная заявка в том виде, в котором она была подана  
☐ описание:

\_\_\_\_\_ страницы первоначально поданные

\_\_\_\_\_ страницы поданные вместе с требованием,

\_\_\_\_\_ страницы поданные с письмом от \_\_\_\_\_

- ☐ формула изобретения:

\_\_\_\_\_ страницы первоначально поданные

\_\_\_\_\_ страницы поданные (вместе с объяснениями) по Статье 19

\_\_\_\_\_ страницы поданные вместе с требованием,

\_\_\_\_\_ страницы поданные с письмом от \_\_\_\_\_

- ☐ чертежи:

\_\_\_\_\_ страницы первоначально поданные,

\_\_\_\_\_ страницы поданные вместе с требованием,

\_\_\_\_\_ страницы поданные с письмом от \_\_\_\_\_

- ☐ часть описания, касающаяся перечня последовательностей:

\_\_\_\_\_ страницы первоначально поданные,

\_\_\_\_\_ страницы поданные вместе с требованием,

\_\_\_\_\_ страницы поданные с письмом от \_\_\_\_\_

2. Все отмеченные выше элементы были поданы в настоящий Орган или представлены на языке, на котором была подана международная заявка, если иное не указано в данном пункте.

Эти элементы были в поданы в настоящий Орган или представлены на следующем языке \_\_\_\_\_  
 который является:

- ☐ языком перевода, представленного для целей международного поиска (Правило 23.1 (в)).  
☐ языком публикации международной заявки (Правило 48.3 (в)).  
☐ языком перевода, представленного для целей международной предварительной экспертизы (Правило 55.2 и/или 55.3).

3. Относительно любой последовательности нуклеотидов и/или аминокислот, содержащейся в международной заявке, международная предварительная экспертиза была проведена на основе перечня последовательностей:

- ☐ содержащегося в международной заявке в письменной форме.  
☐ поданного вместе с международной заявкой в машиночитаемой форме.  
☐ представленного позже в настоящий Орган в письменной форме.  
☐ представленного позже в настоящий Орган в машиночитаемой форме.  
☐ Представлено утверждение о том, что позже представленный перечень последовательностей в письменной форме не выходит за пределы раскрытого в международной заявке в том виде, в каком она была подана.  
☐ Представлено утверждение о том, что информация, записанная в машиночитаемой форме, идентична перечню последовательностей в письменной форме.

4. ☐ Изменения привели к изъятию:

☐ страниц описания \_\_\_\_\_

☐ пунктов формулы №№ \_\_\_\_\_

☐ страницы/фиг. чертежей \_\_\_\_\_

5. ☐ Настоящее заключение составлено без учета (некоторых) изменений, так как они выходят за рамки первоначально поданных материалов заявки, как указано на дополнительном листе (Правило 70.2(c))\*\*

\* Заменяющие листы, которые были представлены в Получающее ведомство в ответ на его предложение в соответствии со Статьей 14, расцениваются в данном заключении как "первоначально поданные" и не прикладываются к заключению, поскольку они не содержат исправлений (Правило 70.16 и 70.17)

\*\* Любой заменяющий лист, содержащий такие изменения, должен быть рассмотрен в соответствии с пунктом I и приложен к данному заключению.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТИЗЫ

Международная заявка №

PCT/RU 99/00477

V. Утверждение в соответствии со ст. 35(2) в отношении новизны, изобретательского уровня и промышленной применимости; ссылки и пояснения, подкрепляющие такое утверждение

## 1. Утверждение

Новизна (N)	Пункты	1-18	ДА
	Пункты		НЕТ
Изобретательский уровень (IS)	Пункты	1-18	ДА
	Пункты		НЕТ
Промышленная применимость (IA)	Пункты	1-18	ДА
	Пункты		НЕТ

Заключение экспертизы подготовлено с учетом отчета о поиске, включающего:

D1: US 4791226 A  
D2: US 4892972 A  
D3: EP 0222499 A1  
D4: EP 0222500 A1  
D5: SU 1660282 A1

Анализ вышеуказанных источников информации показал следующее. В D1 и D2 описаны каталитические композиции, способы их приготовления и способы очистки терефталевой кислоты с их применением. Катализатор в D1 содержит кристаллиты палладия на пористом активированном углеродном носителе, состоящем из гранул активированного угля с удельной поверхностью  $\geq 600$  м<sup>2</sup>/г, кристаллиты в продольном измерении имеют длину  $< 35$  А, а в D2- катализатор содержит палладий и дополнительно металл VIII группы- рутений, родий или платину на углеродном носителе. Способы приготовления катализаторов D1, D2 предусматривают контактирование активированного носителя с неводным раствором соли палладия или палладия и металла VIII группы в органическом растворителе, инертном по отношению к носителю.

В заявленном решении способ приготовления катализатора предусматривает использование углеродного материала с характеристиками, отличными от известных, и контактирование носителя осуществляют с использованием водных растворов солей металлов.

В D3, D4 очистку терефталевой кислоты осуществляют путем пропускания раствора кислоты вначале через слой гранул первичного катализатора, затем- вторичного катализатора, при этом в D3 первичный катализатор состоит из Pd/ на угле (Pd/C) и вторичный- из Rh/C, а в D4- наоборот.

В D5 описан катализатор для очистки терефталевой кислоты и способ его приготовления. Катализатор содержит палладий на носителе, содержащем 3-50% мас. пиролизического углерода и 50-97% мас. активированного пористого углеродного материала, способ его получения предусматривает дополнительную обработку носителя при 700-1200°C газообразными углеводородами.

Таким образом, ни в одном из перечисленных источников информации не предусмотрено использование в качестве углеродного материала мезопористого графитоподобного материала с определенным размером мезопор, их долей в общем объеме пор, степенью графитоподобия и определенным распределением кристаллитов металлов в объеме гранул углеродного материала (независимый п. 1).

Независимые п.п. 7, 12, характеризующие способ приготовления каталитической композиции и способ очистки терефталевой кислоты, также включают вышеперечисленные признаки.

Следовательно, заявленное решение является новым и соответствующим условию изобретательского уровня.

Заявленное решение промышленно применимо.

Требование согласно статье 31 Договора о патентной кооперации:  
 Нижеподписавшийся просит, чтобы международная заявка, указанная ниже стала предметом международной предварительной экспертизы согласно Договору о патентной кооперации

заполняется Органом международной предварительной экспертизы

Идентификация ОМПЭ

Дата получения требования

**Графа I. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕЖДУНАРОДНОЙ ЗАЯВКИ**

№ дела заявителя (агента)

Номер международной заявки:

PCT/RU99/00477

Дата международной подачи(день/месяц/год)

09 December 1999 (09.12.99)

Самая ранняя дата приоритета(день/месяц/год)

29 July 1999.(29.07.99)

Название изобретения:

**Каталитическая композиция,  
 способ ее приготовления и способ очистки терефталевой кислоты**

**Графа II. ЗАЯВИТЕЛЬ (ЗАЯВИТЕЛИ)**

Имя и адрес:(фамилия указывается перед именем; для юридического лица полное уставное наименование. Адрес должен включать название страны и почтовый индекс)

**Институт катализа имени Г.К.Борескова  
 Сибирского отделения Российской Академии наук  
 Россия, 630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, д.5**

**Institut kataliza imeni G.K.Borėškova  
 Sibirskogo otdeleniya Rossiiskoi Akademii nauk  
 RU, 630090, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva, d.5**

Телефон №

(3832) 34 37 61

Телефакс №

(3832) 34 30 56

Телекс №

133019 Cerii RU

Государство (т.е. страна) гражданства:

**RU**

Государство (т.е. страна) местожительства:

**RU**

Имя и адрес:(фамилия указывается перед именем; для юридического лица полное уставное наименование. Адрес должен включать название страны и почтовый индекс)

**Самсунг Джeneral Кемикалс Ко., ЛТД  
 Самсунг Лайф БЛДГ., 2-Ка, 150 ТаеПюнГ Ро,  
 Чунг Ку, Сеул, Корея, 100-716**

**Samsung General Chemicals Co.,LTD  
 Samsung Life BLDG., 2-Ka, 150 Taeryung Ro,  
 Choong Ku, Scoul, Korea, 100-716**

Государство (т.е. страна) гражданства:

**KR**

Государство (т.е. страна) местожительства:

**KR**

Имя и адрес:(фамилия указывается перед именем; для юридического лица полное уставное наименование. Адрес должен включать название страны и почтовый индекс)

**Романенко Анатолий Владимирович  
 Россия, 630058, Новосибирск, ул.Шлюзовая, д. 22, кв. 52**

**Romanenko Anatolii Vladimirovich  
 RU, 630058, Novosibirsk, ul. Shluzovaya, d. 22, kv.52**

Государство (т.е. страна) гражданства:

**RU**

Государство (т.е. страна) местожительства:

**RU**

☒ Другие заявители указаны на листе для продолжения

## Продолжение графы II. ЗАЯВИТЕЛЬ (ЗАЯВИТЕЛИ)

Если ни одна из следующих подграф не используется, этот лист не включается в требование

Имя и адрес: (фамилия указывается перед именем; для юридического лица полное уставное наименование. Адрес должен включать название страны и почтовый индекс)

Лихолобов Владимир Александрович  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Детский проезд, д. 9, кв. 8  
Likholobov Vladimir Aleksandrovich  
RU, 630090, Novosibirsk, ul. Detskii proezd, d. 9, kv. 8

Государство (т.е. страна) гражданства:

RU

Государство (т.е. страна) местожительства:

RU

Имя и адрес: (фамилия указывается перед именем; для юридического лица полное уставное наименование. Адрес должен включать название страны и почтовый индекс)

Тимофеева Мария Николаевна  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Морской проспект, д. 48, кв. 50  
Timofeeva Maria Nikolaevna  
RU, 630090, Novosibirsk, ul. Morskoi prospekt, d. 48, kv. 50

Государство (т.е. страна) гражданства:

RU

Государство (т.е. страна) местожительства:

RU

Имя и адрес: (фамилия указывается перед именем; для юридического лица полное уставное наименование. Адрес должен включать название страны и почтовый индекс)

Чжунг Сунг Хва  
Республика Корея, Тайджон-Си, ул. Чунгсол, д. 5, кв. 1104  
Jhung Sung Hwa  
KR, Taejeon-Si, ul. Chungsol, d. 5, kv. 1104

Государство (т.е. страна) гражданства:

KR

Государство (т.е. страна) местожительства:

KR

Имя и адрес: (фамилия указывается перед именем; для юридического лица полное уставное наименование. Адрес должен включать название страны и почтовый индекс)

Парк Юн Сеок  
Республика Корея, Тайджон-Си, ул. Сейджон, д. 103, кв. 302  
Park Jun Seok  
KR, Taejeon-Si, ul. Sejeon, d. 103, kv. 302

Государство (т.е. страна) гражданства:

KR

Государство (т.е. страна) местожительства:

KR

☐ Другие заявители указаны на листе для продолжения

## Графа III. АГЕНТ ИЛИ ОБЩИЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ; АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ

Лицо, указанное ниже, является

☐ агентом☒ общим представителем

- и: ☒ назначено ранее и представляет заявителя также и при проведении международной предварительной экспертизы
- ☐ настоящим назначается и любое предшествующее назначение агента/общего представителя отменяется
- ☐ настоящим назначается в дополнение к агенту(ам), назначенным ранее, специально для ведения дела в Органе международной предварительной экспертизы

Имя и адрес: (фамилия указывается перед именем; для юридического лица полное уставное наименование. Адрес должен включать название страны и почтовый индекс)

Институт катализа имени Г.К.Борескова  
Сибирского отделения Российской Академии наук  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.5

Institut kataliza imeni G.K.Boreskova  
Sibirskogo otdeleniya Rossiiskoi Akademii nauk  
RU, 630090, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva, d.5

Телефон №

(3832) 34 37 61

Телефакс №

(3832) 34 30 56

Телекс №

133019 Cerii RU

☐ Отметьте здесь, если агент или общий представитель не назначается, а выше специально указан адрес для переписки

## Графа IV. ЗАЯВЛЕНИЕ, КАСАЮЩЕЕСЯ ИЗМЕНЕНИЙ

Заявление, касающееся изменений:\*

1. Заявитель желает, чтобы международная предварительная экспертиза была начата на основе:

- ☒ международная заявка, как она была подана.
- описание ☒ как оно было подано
- ☐ с учетом изменений по статье 34
- формула ☒ как она была подана
- ☐ с учетом изменений по статье 19 (вместе с сопровождающими объяснениями)
- ☐ с учетом изменений по статье 34
- чертежи ☐ как они были поданы
- ☐ с учетом изменений по статье 34

2. ☐ Заявитель желает, чтобы изменения по статье 19 считались отозванными

3. ☐ Заявитель желает отсрочить начало международной предварительной экспертизы до истечения 20 месяцев с даты приоритета, пока Орган международной предварительной экспертизы не получит копию изменений по статье 19 или извещение от заявителя, что он не желает вносить такие изменения (правило 69.(d)).  
(Данный квадрат может быть отмечен только если еще не истек срок согласно статье 19)

\* Если не отмечено ни одного квадрата, международная предварительная экспертиза будет начата на основе международной заявки, как она была подана, или, если Орган международной предварительной экспертизы получит копию изменений формулы согласно статье 19 и/или изменения международной заявки согласно статье 34 до того, как он начнет подготовку письменного мнения, или заключения международной предварительной экспертизы, то с учетом этих изменений.

Язык для целей международной предварительной экспертизы:.....

русский

- ☒ который является языком подачи международной заявки.
- ☐ который является языком, представленным для целей международного поиска.
- ☐ который является языком публикации международной заявки.
- ☐ который является языком перевода, представленного для целей международной предварительной экспертизы.

## Графа V. ВЫБОР ГОСУДАРСТВ

Настоящим заявитель делает выбор всех государств, выбор которых возможен (т.е. всех указанных государств, связанных главой II PCT)

исключая следующие государства, которые заявитель не желает выбирать:

## Графа VI. КОНТРОЛЬНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ

К требованию прилагаются следующие элементы на языке, указанном в графе IV, для целей международной предварительной экспертизы:

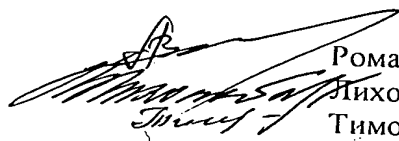
		Заполняется только Органом международной предварительной экспертизы	
		получено	не получено
1. перевод международной заявки	листов	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2. изменения по статье 34	листов	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3. копия (или, когда требуется, перевод) изменений по статье 19	листов	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4. копия (или, когда требуется, перевод) объяснений по статье 19	листов	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5. письмо	листов	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6. другое (указать)	листов	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

К требованию прилагаются также следующие элементы:


- |  |   |
|--|---|
| 1. <input type="checkbox"/> лист расчета пошлин                | 4. <input type="checkbox"/> объяснение отсутствия подписи   |
| 2. <input type="checkbox"/> отдельная подписанная доверенность | 5. <input type="checkbox"/> перечень последовательностей нуклеотидов или аминокислот в машиночитаемой форме |
| 3. <input type="checkbox"/> копия общей доверенности           | 6. <input type="checkbox"/> другое (указать):   |

## Графа VII. ПОДПИСЬ ЗАЯВИТЕЛЯ, АГЕНТА ИЛИ ОБЩЕГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ

Рядом с каждой подписью укажите имя лица, ее поставившего, а также в качестве кого это лицо подписалось (если это не очевидно из чтения требования)



Романенко А.В.  
Нихолобов В.А.  
Тимофеева М.Н.  
Чжунг Сунг Хва  
Парк Юн Сеок

Зам. директора  
Института катализа  
  
С.П. Кильдяшев

Заполняется Органом международной предварительной экспертизы

1. Дата фактического получения ТРЕБОВАНИЯ

2. Исправленная дата получения требования с исправлениями в соответствии с правилом 60.1(b)

3. ☐ Требование получено по истечении 19 месяцев с даты приоритета и указанное ниже в п.п.4 или 5 не применимо ☐ Заявитель извещен об этом обстоятельстве

4. ☐ Требование считается полученным в установленный 19-ти месячный срок с даты приоритета, т.к. он продлен в соответствии с правилом 80.5

5. ☐ Хотя требование получено по истечении 19 месяцев с даты приоритета, задержка поступления оправдана согласно правилу 82.

Требование получено из ОМПЭ:

Заполняется только Международным бюро

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

INSTITUT KATALIZA IMENI  
G.K. BORESKOVA SIBIRSKOGO  
OTDELENIYA ROSSIISKOI AKADEMII NAUK  
pr. Akademika Lavrentieva, 5  
Novosibirsk, 630090  
FÉDÉRATION DE RUSSIE

Date of mailing (day/month/year) 04 April 2000 (04.04.00)	
Applicant's or agent's file reference	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/RU99/00477	International filing date (day/month/year) 09 December 1999 (09.12.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)
Applicant INSTITUT KATALIZA IMENI G.K. BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIYA ROSSIISKOI AKADEMII NAUK et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
29 July 1999 (29.07.99)	99116348	RU	20 Marc 2000 (20.03.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Beatriz Morariu

Telephone No. (41-22) 338.83.38

РСТ

## ЗАЯВЛЕНИЕ

Нижеподписавшийся просит  
рассматривать настоящую  
международную заявку в соответствии  
с Договором о патентной кооперации

Заполняется получающим ведомством

Международная заявка №

Дата международной подачи

Наименование получающего ведомства  
и штамп "Международная заявка РСТ"№ дела заявителя или агента  
(по желанию)(максимум 12 знаков)

Графа I НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ Каталитическая композиция,  
способ ее приготовления и способ очистки терефталевой кислоты

Графа II ЗАЯВИТЕЛЬ

Имя и адрес: (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны. Если государство местожительства внизу не будет указано, то таковым будет считаться страна указанного в данной графе адреса.)

Институт катализа имени Г.К.Борескова  
Сибирского отделения Российской Академии наук  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.5

Institut kataliza imeni G.K.Boreskova  
Sibirskogo otdeleniya Rossiiskoi Akademii nauk  
RU, 630090, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva, d.5

☐ Данное лицо является  
также изобретателем

Телефон № (3832) 34 37 61

Телефакс № (3832) 34 30 56

Телекс № 133019 Cerii RU

Государство (т.е. страна) гражданства: RU

Государство (т.е. страна) местожительства: RU

Данное лицо является  
заявителем для:
☐ всех указанных  
государств

☒ всех указанных госу-  
дарств, кроме США

☐ только  
США

☐ государств, указанных в  
дополнительной графе

Графа III ДРУГИЕ ЗАЯВИТЕЛИ И/ИЛИ (ДРУГИЕ) ИЗОБРЕТАТЕЛИ

Имя и адрес: (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны. Если государство местожительства внизу не будет указано, то таковым будет считаться страна указанного в данной графе адреса.)

Самсунг Джeneral Кемикалс Ко., ЛТД  
Самсунг Лайф БЛДГ., 2-Ка, 150 ТаеПюнГ Ро,  
Чунг Ку, Сеул, Корея, 100-716

Samsung General Chemicals Co., LTD  
Samsung Life BLDG., 2-Ka, 150 Taepyung Ro,  
Choong Ku, Seoul, Korea, 100-716

Данное лицо является:

☒ только заявителем

☐ заявителем и  
изобретателем

☐ только изобретателем  
(если помечено здесь, то не  
требуется заполнять ниже.)

Государство (т.е. страна) гражданства: KR

Государство (т.е. страна) местожительства: KR

Данное лицо является  
заявителем для:
☐ всех указанных  
государств

☒ всех указанных госу-  
дарств, кроме США

☐ только  
США

☐ государств, указанных в  
дополнительной графе

☐ Другие заявители и/или (другие) изобретатели названы на листе для продолжения.

Графа IV АГЕНТ ИЛИ ОБЩИЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ; ИЛИ АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ

Указанное ниже лицо настоящим назначается (назначено) представлять  
заявителя (заявителей) в компетентных международных органах в качестве:

☐ агента

☒ общего  
представителя

Имя и адрес: (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны.)

Институт катализа имени Г.К.Борескова  
Сибирского отделения Российской Академии наук  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.5

Institut kataliza imeni G.K.Boreskova  
Sibirskogo otdeleniya Rossiiskoi Akademii nauk  
RU, 630090, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva, d.5

Телефон № (3832) 34 37 61

Телефакс № (3832) 34 30 56

Телекс № 133019 Cerii RU

☐ Адрес для переписки: Пометить эту клетку, если агент или общий представитель не назначаются, а вместо этого выше  
указывается адрес для переписки.

<b>Графа III</b> <b>ДРУГИЕ ЗАЯВИТЕЛИ И/ИЛИ (ДРУГИЕ) ИЗОБРЕТАТЕЛИ</b>			
<i>Если ни одна из следующих подграф не используется, этот лист не включается в заявление</i>			
<b>Имя и адрес:</b> (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны. Если государство местожительства внизу не будет указано, то таковым будет считаться страна указанного в данной графе адреса.)		<b>Данное лицо является:</b>	
Романенко Анатолий Владимирович Россия, 630058, Новосибирск, ул.Шлюзовая, д. 22, кв. 52  Romanenko Anatolii Vladimirovich RU, 630058, Novosibirsk, ul. Shluzovaya, d. 22, kv.52		<input type="checkbox"/> только заявителем <input checked="" type="checkbox"/> заявителем и изобретателем <input type="checkbox"/> только изобретателем (если помечено здесь, то не требуется заполнять ниже.)	
<b>Государство (т.е. страна) гражданства:</b> RU		<b>Государство (т.е. страна) местожительства:</b> RU	
<b>Данное лицо является заявителем для:</b> <input type="checkbox"/> всех указанных государств <input type="checkbox"/> всех указанных государств, кроме США <input checked="" type="checkbox"/> только США <input type="checkbox"/> государств, указанных в дополнительной графе			
<b>Имя и адрес:</b> (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны. Если государство местожительства внизу не будет указано, то таковым будет считаться страна указанного в данной графе адреса.)		<b>Данное лицо является:</b>	
Лихолобов Владимир Александрович Россия, 630090, Новосибирск, ул.Детский проезд, д.9, кв.8  Likholobov Vladimir Aleksandrovich RU, 630090, Novosibirsk, ul. Detskii proezd, d. 9, kv. 8		<input type="checkbox"/> только заявителем <input checked="" type="checkbox"/> заявителем и изобретателем <input type="checkbox"/> только изобретателем (если помечено здесь, то не требуется заполнять ниже.)	
<b>Государство (т.е. страна) гражданства:</b> RU		<b>Государство (т.е. страна) местожительства:</b> RU	
<b>Данное лицо является заявителем для:</b> <input type="checkbox"/> всех указанных государств <input type="checkbox"/> всех указанных государств, кроме США <input checked="" type="checkbox"/> только США <input type="checkbox"/> государств, указанных в дополнительной графе			
<b>Имя и адрес:</b> (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны. Если государство местожительства внизу не будет указано, то таковым будет считаться страна указанного в данной графе адреса.)		<b>Данное лицо является:</b>	
Тимофеева Мария Николаевна Россия, 630090, Новосибирск, ул.Морской проспект, д.48, кв.50  Timofeeva Maria Nikolaevna RU, 630090, Novosibirsk, ul. Morskoi prospekt, d. 48, kv. 50		<input type="checkbox"/> только заявителем <input checked="" type="checkbox"/> заявителем и изобретателем <input type="checkbox"/> только изобретателем (если помечено здесь, то не требуется заполнять ниже.)	
<b>Государство (т.е. страна) гражданства:</b> RU		<b>Государство (т.е. страна) местожительства:</b> RU	
<b>Данное лицо является заявителем для:</b> <input type="checkbox"/> всех указанных государств <input type="checkbox"/> всех указанных государств, кроме США <input checked="" type="checkbox"/> только США <input type="checkbox"/> государств, указанных в дополнительной графе			
<b>Имя и адрес:</b> (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны. Если государство местожительства внизу не будет указано, то таковым будет считаться страна указанного в данной графе адреса.)		<b>Данное лицо является:</b>	
Чжунг Сунг Хва Республика Корея, Тайджон-Си, ул.Чунгсол, д. 5, кв.1104  Jhung Sung Hva KR, Taejeon-Si, ul .Chungsol, d. 5, kv. 1104		<input type="checkbox"/> только заявителем <input checked="" type="checkbox"/> заявителем и изобретателем <input type="checkbox"/> только изобретателем (если помечено здесь, то не требуется заполнять ниже.)	
<b>Государство (т.е. страна) гражданства:</b> KR		<b>Государство (т.е. страна) местожительства:</b> KR	
<b>Данное лицо является заявителем для:</b> <input type="checkbox"/> всех указанных государств <input type="checkbox"/> всех указанных государств, кроме США <input checked="" type="checkbox"/> только США <input type="checkbox"/> государств, указанных в дополнительной графе			

☐ Другие заявители и/или (другие) изобретатели названы на листе для продолжения



Графа III ДРУГИЕ ЗАЯВИТЕЛИ И/ИЛИ (ДРУГИЕ) ИЗОБРЕТАТЕЛИ	
<i>Если ни одна из следующих подграф не используется, этот лист не включается в заявление</i>	
<p>Имя и адрес: (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны. Если государство местожительства внизу не будет указано, то таковым будет считаться страна указанного в данной графе адреса.)</p> <p>Парк Юн Сеок Республика Корея, Тайджон-Си, ул. Сейджон, д.103, кв.302</p> <p>Park Jun Seok KR, Taejeon-Si, ul .Sejeon, d. 103, kv.302</p>	<p>Данное лицо является:</p> <p><input type="checkbox"/> только заявителем</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> заявителем и изобретателем</p> <p><input type="checkbox"/> только изобретателем (если помечено здесь, то не требуется заполнять ниже.)</p>
Государство (т.е. страна) гражданства: KR	Государство (т.е. страна) местожительства: KR
<p>Данное лицо является заявителем для: <input type="checkbox"/> всех указанных государств <input type="checkbox"/> всех указанных государств, кроме США <input checked="" type="checkbox"/> только США <input type="checkbox"/> государств, указанных в дополнительной графе</p>	
<p>Имя и адрес: (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны. Если государство местожительства внизу не будет указано, то таковым будет считаться страна указанного в данной графе адреса.)</p>	<p>Данное лицо является:</p> <p><input type="checkbox"/> только заявителем</p> <p><input type="checkbox"/> заявителем и изобретателем</p> <p><input type="checkbox"/> только изобретателем (если помечено здесь, то не требуется заполнять ниже.)</p>
Государство (т.е. страна) гражданства:	Государство (т.е. страна) местожительства:
<p>Данное лицо является заявителем для: <input type="checkbox"/> всех указанных государств <input type="checkbox"/> всех указанных государств, кроме США <input type="checkbox"/> только США <input type="checkbox"/> государств, указанных в дополнительной графе</p>	
<p>Имя и адрес: (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны. Если государство местожительства внизу не будет указано, то таковым будет считаться страна указанного в данной графе адреса.)</p>	<p>Данное лицо является:</p> <p><input type="checkbox"/> только заявителем</p> <p><input type="checkbox"/> заявителем и изобретателем</p> <p><input type="checkbox"/> только изобретателем (если помечено здесь, то не требуется заполнять ниже.)</p>
Государство (т.е. страна) гражданства:	Государство (т.е. страна) местожительства:
<p>Данное лицо является заявителем для: <input type="checkbox"/> всех указанных государств <input type="checkbox"/> всех указанных государств, кроме США <input type="checkbox"/> только США <input type="checkbox"/> государств, указанных в дополнительной графе</p>	
<p>Имя и адрес: (Фамилия указывается перед именем, для юридического лица - полное уставное наименование. Адрес должен включать почтовый индекс и название страны. Если государство местожительства внизу не будет указано, то таковым будет считаться страна указанного в данной графе адреса.)</p>	<p>Данное лицо является:</p> <p><input type="checkbox"/> только заявителем</p> <p><input type="checkbox"/> заявителем и изобретателем</p> <p><input type="checkbox"/> только изобретателем (если помечено здесь, то не требуется заполнять ниже.)</p>
Государство (т.е. страна) гражданства:	Государство (т.е. страна) местожительства:
<p>Данное лицо является заявителем для: <input type="checkbox"/> всех указанных государств <input type="checkbox"/> всех указанных государств, кроме США <input type="checkbox"/> только США <input type="checkbox"/> государств, указанных в дополнительной графе</p>	
<p><input type="checkbox"/> Другие заявители и/или (другие) изобретатели названы на листе для продолжения</p>	

## Графа V УКАЗАНИЕ ГОСУДАРСТВ

Настоящим делаются следующие указания в соответствии с правилом 4.9(а) (сделать пометку в нужных клетках; должна быть пометка хотя бы одна клетка):

## Региональный патент

- ☐ AP Патент ARIPO: GH Гана (Ghana), GM Гамбия (Gambia), KE Кения (Kenya), LS Лесото (Lesotho), MW Малави (Malawi), SD Судан (Sudan), SZ Свазиленд (Swaziland), UG Уганда (Uganda), ZW Зимбабве (Zimbabwe), а также любое другое государство, являющееся Договаривающимся государством Протокола Хараре и РСТ
- ☐ EA Евразийский патент: AM Армения (Armenia), AZ Азербайджан (Azerbaijan), BY Беларусь (Belarus), KG Киргизстан (Kyrgyzstan), KZ Казахстан (Kazakhstan), MD Республика Молдова (Republic of Moldova), RU Российская Федерация (Russian Federation), TJ Таджикистан (Tajikistan), TM Туркменистан (Turkmenistan), а также любое другое государство, являющееся Договаривающимся государством Евразийской патентной конвенции и РСТ
- ☒ EP Европейский патент: AT Австрия (Austria), BE Бельгия (Belgium), CH and LI Швейцария и Лихтенштейн (Switzerland and Liechtenstein), CY Кипр (Cyprus), DE Германия (Germany), DK Дания (Denmark), ES Испания (Spain), FI Финляндия (Finland), FR Франция (France), GB Великобритания (United Kingdom), GR Греция (Greece), IE Ирландия (Ireland), IT Италия (Italy), LU Люксембург (Luxembourg), MC Монако (Monaco), NL Нидерланды (Netherlands), PT Португалия (Portugal), SE Швеция (Sweden), а также любое другое государство, являющееся Договаривающимся государством Европейской патентной конвенции и РСТ
- ☐ OA Патент ОАПИ: BF Буркина-Фасо (Burkina Faso), BJ Бенин (Benin), CF Центральноафриканская Республика (Central African Republic), CG Конго (Congo), CI Кот-д'Ивуар (Côte d'Ivoire), CM Камерун (Cameroon), GA Габон (Gabon), GN Гвинея (Guinea), GW Гвинея-Бисау (Guinea-Bissau), ML Мали (Mali), MR Мавритания (Mauritania), NE Нигер (Niger), SN Сенегал (Senegal), TD Чад (Chad), TG Того (Togo), а также любое другое государство, являющееся членом ОАПИ и Договаривающимся государством РСТ (если испрашивается иной охраняемый документ или статус, написать на пунктирной линии)

## Национальный патент (если испрашивается иной охраняемый документ или статус, написать на пунктирной линии):

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> AL Албания (Albania)  | <input type="checkbox"/> LS Лесото (Lesotho)  |
| <input type="checkbox"/> AM Армения (Armenia)  | <input type="checkbox"/> LT Литва (Lithuania)   |
| <input type="checkbox"/> AT Австрия (Austria)  | <input type="checkbox"/> LU Люксембург (Luxembourg)   |
| <input type="checkbox"/> AU Австралия (Australia)  | <input type="checkbox"/> LV Латвия (Latvia)   |
| <input type="checkbox"/> AZ Азербайджан (Azerbaijan)   | <input type="checkbox"/> MD Республика Молдова (Republic of Moldova)  |
| <input type="checkbox"/> BA Босния и Герцеговина (Bosnia and Herzegovina)  | <input type="checkbox"/> MG Мадагаскар (Madagascar)   |
| <input type="checkbox"/> BB Барбадос (Barbados)  | <input type="checkbox"/> MK Бывшая югославская Республика Македония (The former Yugoslav Republic of Macedonia) |
| <input type="checkbox"/> BG Болгария (Bulgaria)  | <input type="checkbox"/> MN Монголия (Mongolia)   |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Бразилия (Brazil)   | <input type="checkbox"/> MW Малави (Malawi)   |
| <input type="checkbox"/> BY Беларусь (Belarus)   | <input checked="" type="checkbox"/> MX Мексика (Mexico)   |
| <input type="checkbox"/> CA Канада (Canada)  | <input type="checkbox"/> NO Норвегия (Norway)   |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Швейцария и Лихтенштейн (Switzerland and Liechtenstein)                       | <input type="checkbox"/> NZ Новая Зеландия (New Zealand)  |
| <input type="checkbox"/> CN Китай (China)  | <input type="checkbox"/> PL Польша (Poland)   |
| <input type="checkbox"/> CU Куба (Cuba)  | <input type="checkbox"/> PT Португалия (Portugal)   |
| <input type="checkbox"/> CZ Чешская Республика (Czech Republic)  | <input type="checkbox"/> RO Румыния (Romania)   |
| <input type="checkbox"/> DE Германия (Germany)   | <input type="checkbox"/> RU Российская Федерация (Russian Federation)   |
| <input type="checkbox"/> DK Дания (Denmark)  | <input type="checkbox"/> SD Судан (Sudan)   |
| <input type="checkbox"/> EE Эстония (Estonia)  | <input type="checkbox"/> SE Швеция (Sweden)   |
| <input type="checkbox"/> ES Испания (Spain)  | <input type="checkbox"/> SG Сингапур (Singapore)  |
| <input type="checkbox"/> FI Финляндия (Finland)  | <input type="checkbox"/> SI Словения (Slovenia)   |
| <input type="checkbox"/> GB Великобритания (United Kingdom)  | <input type="checkbox"/> SK Словакия (Slovakia)   |
| <input type="checkbox"/> GD Гренада (Grenada)  | <input type="checkbox"/> SL Сьерра-Леоне (Sierra Leone)   |
| <input type="checkbox"/> GE Грузия (Georgia)   | <input type="checkbox"/> TJ Таджикистан (Tajikistan)  |
| <input type="checkbox"/> GH Гана (Ghana)   | <input type="checkbox"/> TM Туркменистан (Turkmenistan)   |
| <input type="checkbox"/> GM Гамбия (Gambia)  | <input checked="" type="checkbox"/> TR Турция (Turkey)  |
| <input type="checkbox"/> HR Хорватия (Croatia)   | <input type="checkbox"/> TT Тринидад и Тобаго (Trinidad and Tobago)   |
| <input type="checkbox"/> HU Венгрия (Hungary)  | <input type="checkbox"/> UA Украина (Ukraine)   |
| <input type="checkbox"/> ID Индонезия (Indonesia)  | <input type="checkbox"/> UG Уганда (Uganda)   |
| <input type="checkbox"/> IL Израиль (Israel)   | <input checked="" type="checkbox"/> US Соединенные Штаты Америки (United States of America)                     |
| <input type="checkbox"/> IN Индия (India)  | <input type="checkbox"/> UZ Узбекистан (Uzbekistan)   |
| <input type="checkbox"/> IS Исландия (Iceland)   | <input type="checkbox"/> VN Вьетнам (Viet Nam)  |
| <input type="checkbox"/> JP Япония (Japan)   | <input type="checkbox"/> YU Югославия (Yugoslavia)  |
| <input type="checkbox"/> KE Кения (Kenya)  | <input type="checkbox"/> ZW Зимбабве (Zimbabwe)   |
| <input type="checkbox"/> KG Киргизстан (Kyrgyzstan)  |   |
| <input type="checkbox"/> KP Корейская Народно-Демократическая Республика (Democratic People's Republic of Korea) |   |
| <input type="checkbox"/> KR Республика Корея (Republic of Korea)   |   |
| <input type="checkbox"/> KZ Казахстан (Kazakhstan)   |   |
| <input type="checkbox"/> LC Сент-Люсия (Saint Lucia)   |   |
| <input type="checkbox"/> LK Шри Ланка (Sri Lanka)  |   |
| <input type="checkbox"/> LR Либерия (Liberia)  |   |

Клетки, зарезервированные для указания государств (в целях получения национальных патентов), которые стали участниками РСТ после выпуска данного листа:

- ☐   
 ☐

Упоминание о предварительных указаниях: В дополнение к указаниям, сделанным выше, заявитель, в соответствии с правилом 4.9(b), делает также все указания, допустимые в соответствии с РСТ, за исключением указания (указаний), приведенного (приведенных) в дополнительной графе в качестве исключенных из данного упоминания, и заявляет, что эти дополнительные указания подлежат утверждению и что любое указание, не подтвержденное до истечения 15 месяцев с даты приоритета, должно считаться изъятым заявителем на момент истечения этого срока. (Подтверждение указания состоит в подаче уведомления, содержащего указание, и в оплате пошлин за указание и за подтверждение. Подтверждение должно быть получено получающим ведомством в пределах 15-месячного срока.)

## Графа VI ПРИТЯЖАНИЕ НА ПРИОРИТЕТ

☐ Последующие притязания на приоритет приведены в дополнительной графе

Дата подачи предшествующей заявки (день/месяц/год)	Номер предшествующей заявки	Если предшествующая заявка является:		
		национальной заявкой: страна	региональной заявкой: региональное ведомство	международной заявкой: получающее ведомство
(1) 29 июля 1999г. 29.07.99	99116348	RU		
( )				
( )				

☒ Получающему ведомству поручается подготовить и направить Международному бюро заверенную копию предшествующей заявки (заявок) (только в том случае, если предшествующая заявка (заявки) была подана в ведомство, которое для настоящей международной заявки является получающим ведомством)

\* Если предшествующая заявка является заявкой АRIPO, то в дополнительной графе необходимо указать по крайней мере одну страну - участницу Парижской конвенции по охране промышленной собственности, для целей которой была подана эта предшествующая заявка.

## Графа VII МЕЖДУНАРОДНЫЙ ПОИСКОВЫЙ ОРГАН

Выбор международного поискового органа (ISA) (Если компетентными в проведении международного поиска являются два или более международных поисковых органа, назвать один из них; можно использовать двухбуквенный код):

ISA / RU

Просьба об использовании результатов ранее проведенного поиска; ссылка на такой поиск (если поиск был уже проведен или запрошен у Международного поискового органа ранее):

Дата (день/месяц/год)

Номер

Страна (или региональное ведомство)

## Графа VIII КОНТРОЛЬНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ

Настоящая международная заявка содержит следующее количество листов:

заявление : 5  
описание (исключая перечень последовательностей) : 25  
формула : 3  
реферат : 1  
чертежи : 0  
часть описания с перечнем последовательностей : 0

Общее число листов :

К настоящей международной заявке приложены следующие документы:

- ☒ лист расчета пошлин
- ☒ отдельная подписанная доверенность
- ☒ копия общей доверенности; ссылка на номер, если имеется:
- ☐ разъяснения по поводу отсутствия подписи
- ☐ приоритетный(ые) документ(ы), указанный(ые) в графе VI под номером(ами):
- ☐ перевод международной заявки на (язык):
- ☐ информация о депонировании микроорганизмов или другого биологического материала
- ☐ перечень последовательностей нуклеотидов/аминокислот в машиночитаемой форме
- ☐ прочее (указать):

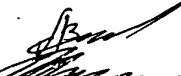
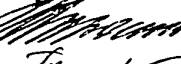

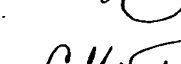


Фигура чертежей, предлагаемая для публикации с рефератом:

Язык подачи международной заявки:

русский

## Графа IX ПОДПИСЬ ЗАЯВИТЕЛЯ ИЛИ АГЕНТА

Рядом с подписью назвать фамилию каждого подписавшего и указать, в каком качестве он подписал заявление, если это не очевидно из данных, приведенных в заявлении.

Романенко А.В.   
Лихолобов В.А.   
Тимофеева М.Н.   
Чжунг Сунг Хва   
Парк Юн Сеок   
Зам. директора Института катализа  
С.П. Кильдяшев 

Заполняется получающим ведомством

1. Дата фактического получения предполагаемой международной заявки:

3. Исправленная дата при более позднем, но своевременном получении страниц или чертежей, доукомплектовывающих предполагаемую международную заявку:

4. Дата своевременного получения требуемых исправлений согласно статье 11(2) РСТ:

5. Международный поисковый орган (если компетентны два или более):

ISA /

6. ☐ Направление копии для поиска задержано впредь до уплаты пошлины за поиск

2. Чертежи

☐ получены

☐ не получены

Дата получения регистрационного экземпляра Международным бюро:

Заполняется Международным бюро

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В ОТВЕТСТВИИ С  
ДОГОВОР О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:  
8 февраля 2001 (08.02.2001)

РСТ

(10) Номер международной публикации:  
WO 01/08798 A1

(51) Международная классификация изобретения:  
B01J 23/40, 21/18, 37/02, C07C 51/42

(21) Номер международной заявки: PCT/RU99/00477

(22) Дата международной подачи:  
9 декабря 1999 (09.12.1999)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:  
99116348 29 июля 1999 (29.07.1999) RU

(71) Заявители (для всех указанных государств, кроме (US): ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМЕНИ Г.К.БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК [RU/RU]; 630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5 (RU) [INSTITUT KATALIZA IMENI G.K.Boreskova Sibirskogo Otdeleniya Rossiiskoi Akademii Nauk, Novosibirsk (RU)]. SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO., LTD [KR/KR]; Samsung Life Building, 2-Ka, 150 Taepyung Ro, Choong Ku, Seoul, 100-716 (KR).

ский проезд, д. 9, кв. 8 (RU) [LIKHOLOBOV, Vladimir Alexandrovich, Novosibirsk (RU)]. ТИМОФЕЕВА Мария Николаевна [RU/RU]; 630090 Новосибирск, ул. Морской проспект, д. 48, кв. 50 (RU) [TIMOFEYEVA Mariya Nikolaevna, Novosibirsk (RU)]. JHUNG, Sung, Hye [KR/KR]; Chungsol, 5-1104, Taejeon-Si (KR). PARK, Jun, Seok [KR/KR]; Sejeon, 103-302, Taejeon-Si (KR).

(74) Общий представитель: ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМЕНИ Г.К.БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК [RU/RU]; 630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5 (RU) [INSTITUT KATALIZA IMENI G.K.Boreskova Sibirskogo Otdeleniya Rossiiskoi Akademii Nauk, Novosibirsk (RU)].

(81) Указанные государства (национально): BR, MX, TR, US.

(84) Указанные государства (регионально): европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Опубликована  
С отчётом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня РСТ.

(72) Изобретатели: и

(75) Изобретатели/Заявители (только для (US): РОМАНЕНКО Анатолий Владимирович [RU/RU]; 630058 Новосибирск, ул. Шлюзовая, д. 22, кв. 52 (RU) [ROMANENKO Anatoly Vladimirovich, Novosibirsk (RU)]. ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович [RU/RU]; 630090 Новосибирск, ул. Дет-

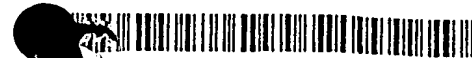
(54) Title: CATALYTIC COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF AND METHOD FOR THE PURIFICATION OF TEREPHTHALIC ACID

(54) Название изобретения: КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СПОСОБ ЕЁ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СПОСОБ ОЧИСТКИ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Abstract: The invention relates to catalytic compositions from metals of group VIII, used for purification of terephthalic acid, to methods of preparing such compositions and to a process of purification of terephthalic acid. The invention allows for creating stable and selective catalysts used in the process of purification of terephthalic acid. The catalytic composition comprises crystalline particles of palladium or catalytically active palladium and of at least one metal of group VIII of the periodic table, whereby said elements are deposited on the surface of a carbonated matter. The carbonated matter represents a mesoporous graphite-like material, whereby the size of pores thereof is comprised between 40 and 400 Å, the proportion of pores in the total volume is at least 0.5 and the degree of similarity thereof to graphite is at least 20 %. The crystalline particles of the metals are distributed across the volume of the granules of said carbonated matter such that the maxima of distribution of the active components of the granule are separated from the external surface of the granule by a distance equal to 1-30 % of the radius of the granules. The inventive catalytic composition comprises crystalline particles of palladium and rhodium or of palladium and ruthenium or else of palladium and platinum, whereby the total metal content may vary between 0.1 and 3.0 wt.%, and the ratio of palladium to other metals may vary between 0.1 and 10.0.

[Продолжение на след. странице]

WO 01/08798 A1



---

(57) Реферат:

Изобретение относится к каталитическим композициям для очистки терефталевой кислоты на основе металлов VIII группы, способам их приготовления и к процессу очистки терефталевой кислоты. Изобретение решает задачу создания селективных и стабильных катализаторов в способе очистки терефталевой кислоты. Каталитическая композиция включает кристаллиты каталитически активного палладия или палладия, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, где в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 А, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения активных компонентов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

Каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и родия, или палладия и рутения, или палладия и платины, общее содержание металлов изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас.%, весовое отношение палладия к другим металлам изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

## Каталитическая композиция, способ ее приготовления и способ очистки терефталевой кислоты

Изобретение относится к каталитическим композициям для очистки  
5 терефталевой кислоты на основе металлов VIII группы, способам их  
приготовления и к процессу очистки терефталевой кислоты, пригодной в  
дальнейшем для синтеза полимеров полиэстера и сополимеров, используемых в  
производстве текстильных волокон.

Важно, чтобы терефталевая кислота, которую используют в качестве  
10 мономера для производства полимерных волокон, имела высокую чистоту.  
Основными контролируемыми параметрами качества чистой терефталевой  
кислоты являются содержание в ней п-карбоксибензальдегида и окрашенных  
примесей.

Очищенную терефталевую кислоту получают из менее чистой,  
15 технической или "сырой" терефталевой кислоты гидроочисткой последней  
(обработкой в присутствии водорода) над катализаторами из металлов VIII  
группы. Сырую терефталевую кислоту растворяют в воде при повышенной  
температуре и полученный раствор гидрируют во встряхиваемом реакторе или  
в реакторе с неподвижным слоем, предпочтительно, в присутствии  
20 катализаторов из металлов VIII группы. Способы очистки, состав катализаторов  
и методы приготовления этих катализаторов описаны в многочисленных  
патентах.

Активность и селективность катализаторов гидроочистки терефталевой  
кислоты зависят от множества факторов, таких как содержание металла или  
25 металлов VIII группы в катализаторе, типа подложки, метода, с помощью  
которого металл или металлы VIII группы были нанесены на подложку, а также  
от распределения металла или металлов по грануле носителя.

Известен способ гидроочистки сырой терефталевой кислоты [пат.  
Великобритании № 994769, 1965], в котором каталитическая композиция  
30 "палладий на активном угле" показывает высокую активность в реакции  
очистки терефталевой кислоты от примесей п-карбоксибензальдегида. В

качестве подложек для палладия были исследованы и другие соединения, такие как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом было обнаружено, что лучшими являются углеродные носители, поскольку они не подвергаются быстрому разрушению в коррозионных горячих водных растворах терефталевой кислоты в отличие от окисных носителей.

Известны результаты исследований по влиянию природы углеродных носителей. Показано, что активные угли, приготовленные из растительных, животных или минеральных источников, предпочтительно из кокосового активного угля, являются пригодными для производства палладиевых катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты. Желательно, чтобы площадь поверхности таких активных углей была не менее  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ , а размер гранул соответствовал 3 - 6 мм. В [пат. США № 4728630, 1988] вводится дополнительная характеристика такого активного угля, а именно, величина pH водной суспензии. В [пат. СССР № 1660282, 1997] раскрывается возможность использования в качестве подходящего носителя активного пористого углеродного материала, модифицированного пироуглеродом.

В [пат. США №№ 4415479, 1983; 4421676, 1983 и 4791226, 1988] указывается, что для более эффективного процесса гидроочистки терефталевой кислоты от п-карбоксибензальдегида важно готовить катализаторы с определенным размером частиц нанесенного палладия. Такие частицы должны быть размером не более  $35 \text{ \AA}$ . Авторы [пат. США №№ 4394299, 1983 и 4791226, 1988] также указывают на положительный эффект такого распределения частиц палладия в грануле углеродного материала, когда они преобладают на внешней поверхности гранулы.

Во многих патентах отмечается что, наряду с монометаллическими катализаторами, введение в состав катализатора Ni, Co, Cu, Fe, Mn, U, Cr, также как Ir, Rh, Pt и Ru может оказывать положительное влияние на каталитическую эффективность палладия.

Согласно другой группе патентов [пат. США №№ 4629715, 1986 и 4892972, 1990] наиболее эффективное действие биметаллических катализаторов достигается в случае, когда катализаторы в реакторе размещают слоями,

например, Pd/C и Rh/C вместо одного слоя (Rh + Pd)/C. Авторы [пат. США № 4892972, 1990] даже заявляют процесс с использованием многослойного катализатора, например: Ru/C + Rh/C + Pd/C.

5 Обычно катализаторы, включающие металлы VIII группы, в частности палладиевые катализаторы, готовят адсорбцией соли палладия из раствора на носитель. В одном из методов [пат. США № 2857337, 1967] соль обрабатывают водорастворимым гидроксидом металла или основным карбонатом с последующим восстановлением до металлического палладия восстановителями типа формальдегида, глюкозы, глицерина и т.п.

10 Согласно Кейту и соавторам [пат. США № 3138560, 1964], при добавлении ко многим углеродным носителям тетрахлооропалладоата натрия или хлористого палладия, большая часть палладия немедленно осаждается в виде блестящей пленки металлического палладия. Катализаторы, приготовленные таким способом, обычно имеют низкую активность. Было  
15 высказано предположение, что палладий непосредственно восстанавливается до металла за счет свободных электронов или присутствия на углеродной поверхности таких функциональных групп, как альдегиды. Палладиевые катализаторы на стадии, предшествующей восстановлению, преимущественно готовят закреплением палладия в виде нерастворимого соединения, чтобы  
20 избежать проблем миграции палладиевых частиц и роста кристаллитов, которые могут возникнуть при восстановлении палладия из раствора.

Хотя п-карбоксибензальдегид является наиболее вредной примесью, определяющей качество терефталевой кислоты, используемой для производства  
пластических масс, и резко ухудшающей качество последних, п-толуиловая  
25 кислота (п-ТК) также является нежелательной примесью, которую необходимо удалять из полученного в результате гидроочистки водного раствора терефталевой кислоты. Несмотря на то, что такое удаление может быть достигнуто в значительной степени вследствие большей растворимости п-толуиловой кислоты по сравнению с терефталевой кислотой в воде,  
30 существенные количества п-толуиловой кислоты все же захватываются внутри кристаллов очищенной терефталевой кислоты на стадии ее кристаллизации из раствора.



Чтобы избежать этот сопутствующий недостаток в отделении п-толуиловой кислоты, было предложено проводить декарбонилирование п-карбоксибензальдегида в бензойную кислоту в водных растворах в присутствии катализатора "палладий на угле", так как бензойная кислота более растворима в воде, чем п-толуиловая кислота [пат. США № 3456001, 1969]. Однако, упомянутое выше декарбонилирование п-карбоксибензальдегида в бензойную кислоту производит эквивалентное количество окиси углерода, являющейся известным ядом для благородных металлов типа палладия [пат. США № 4201872, 1980]. Для того, чтобы минимизировать отравление катализатора в вышеупомянутом патенте предлагают проводить декарбонилирование при относительно низких давлениях процесса, чтобы снизить до минимума концентрацию растворенной окиси углерода в жидкой фазе. Давление процесса также должно контролироваться в пределах узкого диапазона давлений. Выделяемую окись углерода удаляют из реактора в виде газа.

Известно [пат. США № 4892972, 1990], что использование в вышеупомянутом процессе очистки сырой терефталевой кислоты каталитической системы, включающей первый слой катализатора, содержащий частицы металла VIII группы Периодической таблицы элементов, закрепленные на углеродном носителе, и второй слой катализатора "палладий на угле" и пропускание водного раствора сырой терефталевой кислоты через вышеупомянутый первый слой частиц катализатора "родий на угле", а затем через второй слой частиц катализатора "палладий на угле" позволяет минимизировать количество п-толуиловой кислоты, произведенной в ходе очистки сырой терефталевой кислоты. Такой метод использования вышеупомянутой каталитической системы не способствует гидрированию п-карбоксибензальдегида в п-толуиловую кислоту, а вместо этого содействует декарбонилированию п-карбоксибензальдегида в бензойную кислоту, которая является более растворимой в воде, чем п-толуиловая кислота, и таким образом легче, чем п-толуиловая кислота, отделяется от терефталевой кислоты при кристаллизации последней. Это позволяет с большим экономическим эффектом очищать раствор терефталевой кислоты с более высоким содержанием п-карбоксибензальдегида.

Наиболее близкий способ очистки описан в [пат. Великобритании № 1578725, 1980], где авторы предлагают использовать катализаторы, включающие 2 или более металла, таких как Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir, Fe, Ni, Co, Cr, Mn и U, в которых один из металлов - Pd или Pt. В указанных катализаторах металлы находятся в виде сплава, физической смеси или нанесены на углеродную подложку - активный уголь (гранулы размером от 3 до 6 мм). Гидроочистку проводят обработкой раствора терефталевой кислоты водородом в присутствии указанных катализаторов при повышенных температурах (280°C) и давлении (~100 атм.). Скорость гидрирования в присутствии биметаллического катализатора (0.4%Pd-0.1%Pt)/C, отнесенная к 1 грамму катализатора, на 20% выше, чем при использовании 0.5%Pd/C.

Таким образом, сырая терефталевая кислота, содержащая п-карбоксибензальдегид и другие примеси, может быть очищена гидрированием над традиционно приготовленными катализаторами на основе металлов VIII группы, нанесенных на углерод.

Изобретение решает задачу создания селективных и стабильных катализаторов и процессов, в которых бы сырая терефталевая кислота с высоким начальным содержанием п-карбоксибензальдегида селективно гидрировалась в п-толуиловую кислоту или/и декарбонилировалась в бензойную кислоту с низким остаточным содержанием п-карбоксибензальдегида.

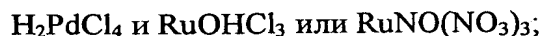
Задача решается следующим образом: использованием в способе очистки терефталевой кислоты каталитической композиции, включающей кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, где в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения этих кристаллитов находились на

расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

Каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и родия, или палладия и рутения, или палладия и платины; общее содержание металлов  
5 изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас. %, весовое отношение палладия к другим металлам изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

Задача решается также разработкой способа приготовления каталитической композиции для очистки терефталевой кислоты нанесением каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного из  
10 металлов VIII группы на поверхность гранул углеродного носителя, при контакте указанных гранул с водным раствором солей палладия или солей палладия и по крайней мере одного из металлов VIII группы с получением предшественника "соль металла - пористый углерод", в которой предшественник сушат и обрабатывают восстановителем в количестве,  
15 достаточном для восстановления поверхностных солей металлов до кристаллитов металлов, где в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20% с получением монометаллического или  
20 биметаллического катализатора.

Указанную каталитическую композицию готовят с использованием одного из следующих предшественников металлов:



Для приготовления указанной каталитической композиции используют азотнокислые растворы солей палладия и/или рутения с концентрацией свободной азотной кислоты от 37 до 170 г/л. Биметаллические катализаторы готовят совместным нанесением предшественников металлов, или  
30 последовательным нанесением предшественников металлов.

Мы нашли, что такой катализатор может быть получен, если моно- или биметаллические частицы металлов VIII группы нанести на поверхность углеродных материалов, имеющих средний размер пор от 40 до 400 Å и значительную (от 20 до 60%) степень графитоподобия; при этом указанные  
5   металлические частицы распределены по объему гранулы углеродного носителя так, что максимумы их распределения находятся на расстоянии от внешней поверхности указанной гранулы, эквивалентном от 1 до 30% ее радиуса.

В качестве вышеупомянутых углеродных материалов могут выступать  
10   носители, приготовленные термической обработкой пластмасс, а также синтезируемые по специальной технологии из газообразных углеводородов (V.A. Likholobov et al., React.Kin.Cat.Lett., v.54, 2 (1995) 381-411), а именно, Сибунит, КВУ и различные композиты на их основе. В таблице 1 представлены физико-химические характеристики ряда углей. Сведенные в таблицу данные  
15   свидетельствуют, что вышеупомянутые углеродные материалы по набору таких параметров как  $V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}$  и К резко отличаются от обычно применяемых для получения катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты традиционных активных углей, приготовленных из растительных, животных или минеральных источников, предпочтительно кокосовых активных углей, которые  
20   используются для приготовления традиционных катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты.

Мы также нашли, что, если в порах таких углеродных материалов реализовать распределение частиц металла (металлов) по объему гранулы носителя так, что максимум (максимумы) распределения будет находиться на  
25   расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса, то такой катализатор обладает повышенным сроком службы при многократном использовании. Особенно этот эффект проявляется при использовании в качестве металлов VIII группы палладия и рутения. Кроме того, совместное присутствие в катализаторе палладия и рутения приводит к  
30   эффекту синергизма, не аддитивного роста активности катализатора, особенно в том случае, если максимумы распределения частиц этих металлов находятся в области, прилегающей к внешней поверхности гранул катализатора.

Мы нашли также, что при таком распределении частиц палладия и рутения в грануле мезопористого углеродного материала возможно заменить часть палладия на рутений, что приводит не только к более низкой стоимости катализатора (поскольку рутений значительно дешевле палладия), но и к изменению соотношения концентраций п-толуиловой и бензойной кислот, которые являются продуктами превращения п-карбоксибензальдегида, в сторону последней, что благоприятствует достижению более высокого качества получаемой кристаллической терефталевой кислоты.

Для получения вышеупомянутых катализаторов, то есть катализаторов, содержащих моно - или биметаллические частицы палладия и рутения, нанесенные на поверхность углеродных носителей, можно использовать хорошо известные в литературе методы, такие как пропитка носителя растворами различных солей палладия и рутения. Однако, как было найдено, лучшие катализаторы получаются, если использовать метод напыления кислых растворов солей палладия и рутения на подходящий углеродный носитель с последующей обработкой нанесенных предшественников металла водородом.

Приведенные ниже примеры 1-35 характеризуют каталитические композиции и способы их получения. Из них примеры 7, 30-34 даны для сравнения, а примеры 8 и 35 приведены в качестве прототипа. Примеры 36-39 описывают используемые способы очистки терефталевой кислоты. Аналитические результаты по характеру распределения металлических частиц внутри гранулы носителя и качеству терефталевой кислоты, очищенной с использованием предлагаемых каталитических композиций, представлены в таблицах 2-6.

*Пример 1.* В цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1 (данные о его физико-химических и текстурных свойствах приведены в таблице 1). Здесь и в следующих примерах носитель предварительно очищают от пыли кипячением в дистиллированной воде. Затем выгружают на сито с размером ячейки 1 мм, промывают дистиллированной водой и сушат при 120°C до постоянного веса. Водные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.364 моль/л; 13 мл) и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.182 моль/л; 13 мл) с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$  подают в форсунку и полученную смесь распыляют в реактор. Катализатор выгружают и сушат под вакуумом при  $75^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Последующую операцию восстановления проводят в трубчатом реакторе в токе водорода при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.
- 5 Снижают температуру с  $250^\circ\text{C}$  до  $40^\circ\text{C}$ , при этом при  $110^\circ\text{C}$  вытесняют водород азотом. Катализатор промывают дистиллированной водой до отсутствия реакции с  $\text{AgNO}_3$  на ионы хлора в промывных водах и сушат под вакуумом при  $75^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.5 мас. %.
- 10 Электронное микронзондирование гранул катализатора проводят сканированием среза гранул по диаметру на микроанализаторе MAP-3 зондом диаметром 1-2 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 20-30 нА. В качестве характеристики распределения активного компонента по зерну катализатора используют параметр  $\Delta$ , характеризующий толщину активного
- 15 слоя металла в мкм на  $1/2$  высоты пика.

Данные по распределению частиц палладия и рутения в катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными в настоящем патенте примерами, представлены в таблице 2.

- Пример 2.* Катализатор готовят как в примере 1, но вместо водного раствора  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  используют  $\text{RuOHCl}_3$  (0.191 моль/л; 13 мл), а концентрация раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (13 мл) соответствует 0.382 моль/л;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$ . Получают катализатор Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.5 мас. %.
- 20

- Пример 3.* Катализатор готовят совместным нанесением Ru и Pd с использованием в качестве предшественников металлов водных растворов  $\text{RuOHCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , соответственно. Для этого в цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1. 13 мл водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.371 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.109 моль/л)+ $\text{RuOHCl}_3$  (0.076 моль/л) с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Ru} + \text{Pd}) = 2:1$  подают в форсунку и полученную смесь
- 25 распыляют в реактор. Катализатор выгружают и сушат под вакуумом при  $70^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Последующие операции восстановления, промывки и
- 30

сушки аналогичны примеру 1. Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

Пример 4. В цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1. 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.091 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л, подают в форсунку и полученную смесь распыляют со скоростью 5 мл/мин в реактор. Образец помещают в трубчатый реактор и сушат в токе воздуха при повышении температуры в течение 1 часа до  $120^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре еще 2 часа. Затем воздух заменяют на азот и повышают температуру до  $250^\circ\text{C}$  (при этой температуре протекает разложение  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  до оксида палладия). В этих условиях образец выдерживают 3 часа, затем охлаждают до  $150^\circ\text{C}$ . Далее при этой температуре азот замещают на водород и восстанавливают катализатор 1 час при  $150^\circ\text{C}$  с последующим подъемом температуры до  $250^\circ\text{C}$  и выдержкой при этой температуре 2 часа. Снижают температуру с  $250^\circ\text{C}$  до  $40^\circ\text{C}$ , при этом при  $110^\circ\text{C}$  вытесняют водород азотом. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.5 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примерах 24, 25 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 5. Катализатор готовят как в примере 4, но вместо азотнокислого водного раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  используют 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3^1$  (0.091 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л. Получают катализатор Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.5 мас. %.

Пример 6. Катализатор готовят совместным нанесением Ru и Pd с использованием в качестве предшественников металлов водных азотнокислых растворов  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , соответственно. Для этого в цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1. 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  (0.038 моль/л) +  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.054 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной

170 г/л, подают в форсунку и распыляют со скоростью 5 мл/мин в реактор. Последующие операции сушки, прокалики и восстановления аналогичны примеру 4. Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

- 5        *Пример 7 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют кокосовый уголь CG-5. Получают катализатор Pd/CG-5 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

- 10       *Пример 8 (прототип).* Катализатор готовят как в примере 3, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют кокосовый уголь CG-5. Получают катализатор (Ru-Pd)/CG-5 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

- 15       *Пример 9.* Катализатор готовят как в примере 3, но в форсунку подают 13 мл водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.366 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.145 моль/л) +  $\text{RuOHCl}_3$  (0.038 моль/л);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Ru} + \text{Pd}) = 2:1$ . Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.1 мас. % и палладия 0.4 мас. %.

- 20       *Пример 10.* Катализатор готовят как в примере 3, но в форсунку подают 13 мл водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.376 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.073 моль/л) +  $\text{RuOHCl}_3$  (0.115 моль/л);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Ru} + \text{Pd}) = 2:1$ . Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.3 мас. % и палладия 0.2 мас. %.

- 25       *Пример 11.* Катализатор готовят как в примере 6, но в форсунку подают 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  (0.019 моль/л) +  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.073 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л. Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.1 мас. % и палладия 0.4 мас. %.

---

<sup>1</sup>  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  готовят упариванием до сиропобразного состояния водного  $\text{RuOHCl}_3$ , растворением остатка в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , с последующим упариванием раствора до сиропобразного состояния. Затем добавляют концентрированную  $\text{HNO}_3$  и вновь упаривают. Остаток растворяют в воде до необходимой концентрации Ru.



Пример 12. Катализатор готовят как в примере 6, но в форсунку подают 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  (0.057 моль/л) +  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.036 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л. Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.3 мас. % и палладия 0.2 мас. %.

Пример 13. Катализатор готовят как в примере 5, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  (0.038 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 53 г/л. Получают катализатор Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 18 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 14. Катализатор готовят как в примере 13, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$  (0.038 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л. Получают катализатор Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 19 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 15. Катализатор готовят как в примере 4, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.054 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 53 г/л. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.3 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примерах 20, 22 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 16. Катализатор готовят как в примере 15, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (0.054 моль/л) с концентрацией свободной  $\text{HNO}_3$ , равной 170 г/л. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.3 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 21 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 17. Катализатор готовят как в примере 1, но в форсунку подают с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$  водные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.218 моль/л; 13 мл) и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.109 моль/л; 13 мл). Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.3 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 23 при синтезе биметаллических катализаторов.

*Пример 18.* Катализатор готовят как в примере 17, но вместо Sibunit 1 используют Ru/Sib.1 из примера 13. Получают катализатор Pd/Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

5 *Пример 19.* Катализатор готовят как в примере 15, но вместо Sibunit 1 используют Ru/Sib.1 из примера 14. Получают катализатор с Pd/Ru/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

10 *Пример 20.* Катализатор готовят как в примере 2, но в форсунку подают с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{RuOHCl}_3 = 2:1$  водные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.152 моль/л; 13 мл) и  $\text{RuOHCl}_3$  (0.076 моль/л; 13 мл), а вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 15. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

15 *Пример 21.* Катализатор готовят как в примере 13, но вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 16. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

*Пример 22.* Катализатор готовят как в примере 14, но вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 15. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

20 *Пример 23.* Катализатор готовят как в примере 13, но вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 17. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

25 *Пример 24.* В цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г Pd/Sib.1, приготовленного в примере 4. Водный раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (0.0099 моль/л; 26 мл) подают в форсунку и распыляют со скоростью 5 мл/мин в реактор. Последующие операции восстановления, промывки и сушки аналогичны примеру 1. Получают катализатор Pt/Pd/Sib.1 с содержанием платины 0.1 мас. % и палладия 0.5 мас. %.

30 *Пример 25.* Катализатор готовят как в примере 24, но вместо  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  используют водный раствор  $\text{RhCl}_3$  (0.019 моль/л; 26 мл). Получают катализатор Rh/Pd/Sib.1 с содержанием родия 0.1 мас. % и палладия 0.5 мас. %.

*Примеры 26-27.* Катализаторы готовят как в примере 4, но концентрация свободной  $\text{HNO}_3$  составляет 37 г/л (пример 26) и 147 г/л (пример 27). Получают катализаторы Ru/Sib.1 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

5 *Пример 28.* Катализатор готовят как в примере 1, но в форсунку подают 13 мл водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.727 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.363 моль/л);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Pd} = 2:1$ . Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 1.0 мас. %.

10 *Пример 29.* Катализатор готовят как в примере 1, но в форсунку подают 13 мл водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1.453 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.727 моль/л);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Pd} = 2:1$ . Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 2.0 мас. %.

*Пример 30 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют активный уголь AP-Б. Получают катализатор Pd/AP-Б с содержанием палладия 0.5 мас. %.

15 *Пример 31 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют активный уголь L-2702. Получают катализатор Pd/L-2702 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

20 *Пример 32 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют активный уголь FB-4. Получают катализатор Pd/FB-4 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

*Пример 33 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 1, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют углеродный материал КВУ-1. Получают катализатор Pd/КВУ-1 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

25 *Пример 34 (сравнительный).* Катализатор готовят как в примере 1, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют кокосовый уголь CG-5. Получают катализатор Pd/CG-5 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

30 *Пример 35 (прототип).* Катализатор готовят совместным нанесением Pt и Pd с использованием в качестве предшественников металлов водных растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , соответственно. Для этого в цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г кокосового угля CG-5. 13 мл водного

раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.330 моль/л) и 13 мл  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.145 моль/л) +  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (0.020 моль/л) с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Pt} + \text{Pd}) = 2:1$  подают в форсунку и полученную смесь распыляют в реактор. Катализатор выгружают и сушат под вакуумом при 70 °С до постоянного веса. Последующие операции восстановления, промывки и сушки аналогичны примеру 1. Получают катализатор (Pt -Pd)/CG-5 с содержанием платины 0.1 мас. % и палладия 0.4 мас. %.

*Пример 36.* В стакан реактора (4561 Mini Parr Reactor) из нержавеющей стали загружают 150 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  и 12.9 г неочищенной терефталевой кислоты, содержащей 8000 м.д. п-карбоксибензальдегида и 126 м.д. п-толуиловой кислоты. Якорь мешалки переоборудован так, что он имеет вид сетчатой корзинки, предназначенной для помещения в нее гранул катализатора. Гранулы катализатора, приготовленного по примеру 1, в количестве 0.170 г загружают на дно корзинки. Корзинку закрепляют на стержень мешалки. После этого крышку автоклава одевают на стакан и плотно завинчивают. Реактор подсоединяют к системе. Продувают систему азотом, затем водородом, и доводят давление водородом до 14 атм. На панели управления задают температуру 250°С и включают нагрев печи. При достижении в реакторе заданной температуры включают перемешивающее устройство, оборудованное магнитным приводом (скорость вращения ~240 об./мин). Время включения перемешивания считают началом опыта. Продолжительность опыта составляет 3 часа. Реакционную массу охлаждают и продувают установку азотом. Открывают реактор, отсоединяют корзинку с катализатором от стержня мешалки и извлекают катализатор. Содержимое автоклава (суспензию терефталевой кислоты в воде) переносят на стеклянный фильтр, фильтруют, промывают дистиллированной водой (50 мл) и высушивают под вакуумом при 75°С в течение 2 часов. С полученного порошка терефталевой кислоты отбирают пробы на анализ примесей.

Содержание п-карбоксибензальдегида в очищенной терефталевой кислоте определяют с помощью универсального полярографа ОН-105 вольтамперометрическим методом в дифференциальном режиме поляризации на ртутно-графитовом электроде по аналитическому сигналу с максимумом при

потенциале -1.07 В, пропорциональному концентрации п-карбоксибензальдегида в терефталевой кислоте.

Концентрацию п-толуиловой кислоты в очищенной терефталевой кислоте определяют методом жидкостной хроматографии высокого давления на жидкостном хроматографе Милихром-4. Навеску терефталевой кислоты растворяют в 0.3М  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и анализируют на колонке 2x80 мм с неподвижной фазой - анионообменной смолой Partisil, 10 SAX (Watman).

Цветность (прозрачность) очищенной терефталевой кислоты определяют прямым измерением оптической плотности водно-щелочных растворов при 340 и 400 нм. Для этого 1.5 г очищенной терефталевой кислоты растворяют в 10 мл 2 М раствора КОН. Раствор предварительно центрифугируют в течение 15 мин при скорости вращения 3000 об./мин. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре (в нашем случае - Specord M40) в кварцевых кюветах толщиной 10 мм относительно 2 М раствора КОН при 340 и 400 нм.

Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом на катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными выше примерами, представлены в таблице 3.

*Пример 37.* Способ очистки терефталевой кислоты аналогичен примеру 35, с тем отличием, что в корзинку загружают 0.340 г катализатора. При этом катализатор после опыта (цикла) непосредственно в корзинке промывают дистиллированной водой и используют в следующем цикле. Продолжительность испытания одного образца составляет от четырех до пяти циклов.

Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом на катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными выше примерами, представлены в таблице 4.

*Пример 38.* Способ очистки терефталевой кислоты аналогичен примеру 36, с тем отличием, что очистку осуществляют на катализаторах, приготовленных по примерам 3 и 34, при повышенном начальном содержании п-карбоксибензальдегида, равном 30 000 м.д.

Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом, представлены в таблице 5.

*Пример 39.* В стакан из нержавеющей стали емкостью 750 мл (растворитель) загружают 500 мл дистиллированной  $H_2O$  и 25 г неочищенной терефталевой кислоты, содержащей 3552 м.д. п-карбоксибензальдегида и 126 м.д. п-толуиловой кислоты. После этого крышку автоклава одевают на стакан и плотно закручивают. На сетку реактора, представляющего собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 10 мм со сливным отверстием на высоте 110 мм от нижней сетки, засыпают 2.0 г катализатора, приготовленного по примеру 1, и закрепляют сверху второй сеткой. Подсоединяют реактор к растворителю. Сливное отверстие реактора через термостатируемый стальной капилляр герметично соединяют с кристаллизатором, представляющим собой автоклав из нержавеющей стали емкостью 750 мл. Растворитель, реактор и кристаллизатор размещены в обогреваемом термостате. Продувают систему азотом, затем водородом с барботажем  $H_2$  через водную суспензию терефталевой кислоты в растворителе, и доводят давление водородом до 10 атм. На панели управления задают температуру  $250^{\circ}C$  и включают нагрев термостата. При установлении в системе заданной температуры с помощью регулятора потока газа в растворитель с постоянной объемной скоростью подают водород. Постоянство давления в системе поддерживают регулятором давления "до себя", расположенным на выходе из кристаллизатора. По мере поступления газ вытесняет раствор терефталевой кислоты из растворителя в реактор, при этом раствор терефталевой кислоты с постоянной скоростью продавливается через слой катализатора снизу вверх и сливается через сливное отверстие в кристаллизатор. Продолжительность «передавливания» раствора через реактор составляет 8 часов. Реакционную массу охлаждают и продувают установку азотом. Содержимое кристаллизатора (суспензию терефталевой кислоты в воде) переносят на стеклянный фильтр, фильтруют, промывают дистиллированной водой (100 мл) и высушивают под вакуумом при  $75^{\circ}C$  в течение 2 часов. С полученного порошка терефталевой кислоты отбирают пробы на анализ примесей.

Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом на катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными выше примерами, представлены в таблице 6.

5 Как видно из примеров и таблиц, предлагаемое изобретение позволяет очищать терефталевую кислоту до низкого остаточного содержания п-карбоксибензальдегида, что позволяет предлагаемому способу очистки найти широкое применение в химической промышленности.

Таблица 1. Основные характеристики некоторых гранулированных пористых углеродных материалов

№	Марка	Происхождение (источник)	Внешний вид	Размер, мм	$A_{БЭТ}^{1)}$ , $m^2/g$	$V_{микро}^{2)}$ , $cm^3/g$	$V_{мезо}^{3)}$ , $cm^3/g$	$V_{\Sigma}^{4)}$ , $cm^3/g$	$V_{мезо}/V_{\Sigma}$	$D_{ср.}^{5)}$ , $\text{\AA}$	$K^{6)}$ , %
1	AP-B	Каменный уголь	Черенок	4-5	438	0.192	0.027	0.219	0.12	20	5
2	CG-5	Кокосовый уголь	Дроблен.	3-6	1024	0.438	0.047	0.485	0.10	19	10
3	L-2702	Каменный уголь	Черенок	4-8	1024	0.453	0.046	0.499	0.03	19	
4	FB-4	Каменный уголь	Черенок	4-6	606	0.222	0.144	0.366	0.39	24	
5	KBY-1	Угледоророды	Гранула	3-5	120	0.010	0.310	0.32	0.97	107	40
6	Sibunit 1	Угледоророды	Гранула	2-3	440	0.015	0.665	0.680	0.98	62	60

<sup>1)</sup>  $A_{БЭТ}$  ( $m^2/g$ ) - удельная поверхность по ВЭТ. Площадь поверхности рассчитывали на участке изотермы, где  $P/P_0 = 0.05-0.20$ ; величина площади молекулы азота в заполненном мономолекулярном слое принималось равной  $\omega = 0.162 \text{ nm}^2$ ;

<sup>2)</sup>  $V_{микро}$  ( $cm^3/g$ ) - объем микропор. Рассчитывали, используя сравнительный метод на участках изотерм, соответствующих области между заполнением микропор и началом капиллярной конденсации; величина  $V_{микро}$  соответствует суммарному объему ультрамикро- и супермикропор, то есть объему микропор размером меньше  $20 \text{ \AA}$ ;

<sup>3)</sup>  $V_{мезо}$  ( $cm^3/g$ ) =  $V_{\Sigma} - V_{микро}$ ;

<sup>4)</sup>  $V_{\Sigma}$  ( $cm^3/g$ ) - объем пор размером менее  $5000 \text{ \AA}$ . Вычислен из адсорбции азота при  $P/P_0 = 0.98$ ;

<sup>5)</sup>  $D_{ср.}$  ( $\text{\AA}$ ) - средний размер пор, рассчитанный как  $D_{ср.} = 4 \cdot 10^4 \cdot V_{\Sigma} / A_{БЭТ}$ ;

<sup>6)</sup>  $K$  (%) - степень кристалличности, рассчитанная из интегральной интенсивности пика (002); дифрактограммы образцов записаны на дифрактометре HZG-4C ( $CuK_{\alpha}$ , графитовый монохроматор).



Таблица 2. Свойства катализаторов

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Распределение металла по грануле, мкм			
		$\Delta^1$ Ru	$\Delta_{\text{ср.}}^2$ Ru	$\Delta$ Pd	$\Delta_{\text{ср.}}$ Pd
1	0.5%Pd/СиБ.1			27-75	38
2	0.5%Ru/СиБ.1	18-45	32		
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/СиБ.1	30-91	44	19-82	38
4	0.5%Pd/СиБ.1			58-410	302
5	0.5%Ru/СиБ.1	220-384	293		
6	(0.2%Ru-0.3%Pd)/СиБ.1	90-339	240	90-298	249
7	0.5%Pd/CG-5			18-75	41
8	(0.2%Ru-0.3%Pd)/CG-5	12-48	26	9-42	22
10	(0.3%Ru-0.2%Pd)/СиБ.1			22-79	44
14	0.2%Ru/СиБ.1	размыт	$\geq 475$		
15	0.3%Pd/СиБ.1			261-597	371
16	0.3%Pd/СиБ.1			477-1530	988
17	0.3%Pd/СиБ.1			17-123	46
18	0.3%Pd/0.2%Ru/СиБ.1	34-716	285	размыт	$\geq 580$
19	0.3%Pd/0.2%Ru/СиБ.1	размыт	$\geq 766$	56-183	134
20	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	28-206	92	14-597	211
21	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	178-505	286	322-1533	739
22	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	64-673	396	56-1150	200
23	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	159-430	302	17-239	90
26	0.5%Pd/СиБ.1			51-232	121
30	0.5%Pd/АР-Б			45-250	128
31	0.5%Pd/L-2702			58-287	150
32	0.5%Pd/FB-4			7-29	17
34	0.5%Pd/CG-5			6-40	18

<sup>1)</sup> Параметр  $\Delta$  характеризует толщину активного слоя в мкм на 1/2 высоты пика распределения металла в приповерхностном слое гранулы;

5 <sup>2)</sup>  $\Delta_{\text{ср.}}$  - среднее арифметическое параметра  $\Delta$ .

Таблица 3. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 36

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Характеристики очищенной ТФК			
		Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
		340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
1	0.5%Pd/СиБ.1	95.51	98.83	9	3620
2	0.5%Ru/СиБ.1	84.51	96.27	25	520
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/СиБ.1	93.21	98.42	12	2620
4	0.5%Pd/СиБ.1	84.57	96.86	455	729
5	0.5%Ru/СиБ.1	75.78	97.43	851	138
6	(0.2%Ru-0.3%Pd)/СиБ.1	89.31	98.47	345	524
7	0.5%Pd/CG-5	66.14	81.65	16	760
8	(0.2%Ru-0.3%Pd)/CG-5	89.90	95.50	10	3696
9	(0.1%Ru-0.4%Pd)/СиБ.1	95.79	99.15	9	2830
10	(0.3%Ru-0.2%Pd)/СиБ.1	94.18	98.56	10	1640
11	(0.1%Ru-0.4%Pd)/СиБ.1	91.98	100.00	340	602
12	(0.3%Ru-0.2%Pd)/СиБ.1	90.82	100.00	336	394
13	0.2%Ru/СиБ.1	69.76	98.16	1265	79
15	0.3%Pd/СиБ.1	77.08	95.96	842	138
16	0.3%Pd/СиБ.1	78.22	96.99	772	151
18	0.3%Pd/0.2%Ru/СиБ.1	97.03	99.70	1402	197
19	0.3%Pd/0.2%Ru/СиБ.1	93.08	100.00	131	914
20	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	86.52	98.67	446	743
21	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	77.66	97.51	973	284
23	0.2%Ru/0.3%Pd/СиБ.1	77.80	97.51	1303	201
24	0.1%Pt/0.5%Pd/СиБ.1	75.54	97.56	200	689
25	0.1%Rh/0.5%Pd/СиБ.1	52.57	96.30	494	176
26	0.5%Pd/СиБ.1	92.88	97.17	56	2251
27	0.5%Pd/СиБ.1	95.00	98.90	83	3662
28	1%Pd/СиБ.1	89.50	94.23	6	6048
29	2%Pd/СиБ.1	100.00	100.00	15	5443
30	0.5%Pd/АР-Б	72.65	94.28	432	235
31	0.5%Pd/L-2702	56.28	99.00	676	184
32	0.5%Pd/FB-4	59.84	92.57	412	230

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Характеристики очищенной ТФК			
		Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
		340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
33	0.5%Pd/КВУ-1	94.79	94.44	6	1020
34	0.5%Pd/CG-5	98.6	100,00	6	559
35	(0.1%Pt-0.4%Pd)/CG-5	87.57	98.41	18	1200

Таблица 4. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 37

№ примера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК			
			Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
			340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
1	0.5%Pd/Сиб.1	1	96.52	98.85	6	7249
		2	97.18	99.52	5	6955
		3	94.25	98.35	5	4534
		4	89.90	95.92	6	2688
		5	88.55	95.63	4	1058
2	0.5%Ru/Сиб.1	1	89.86	97.79	24	1067
		2	88.39	98.60	23	546
		3	84.81	100.00	25	269
		4	80.46	96.16	23	297
		5	82.44	97.12	25	199
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Сиб.1	1	95.80	99.17	11	1873
		2	96.64	100.00	10	1528
		3	97.50	100.00	9	1218
		4	89.19	96.25	14	974
		5	84.46	94.30	15	907
6	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Сиб.1	1	93.80	99.08	6	1890
		2	92.06	97.08	8	1033
		3	90.51	97.42	53	949
		4	88.76	97.47	85	1117
		5	82.00	97.85	206	1151

№ при- мера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК			
			Пропускание щелоч- ных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
			340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
7	0.5%Pd/CG-5	1	98.11	100.00	5	4402
		2	97.74	100.00	7	1381
		3	94.78	99.08	12	748
		4	91.95	99.22	52	882
8	(0.2%Ru-0.3%Pd)/CG-5	1	99.27	100.00	9	5275
		2	99.30	100.00	40	1613
		3	96.53	100.00	34	3142
		4	91.38	98.26	60	511
		5	90.91	99.46	202	442
19	0.3%Pd/0.2%Ru/Си6.1	1	93.84	99.18	12	7200
		2	90.67	97.65	88	6200
		3	94.78	100.00	279	756
		4	83.80	96.18	366	873
		5	79.52	95.06	297	672
20	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	1	97.13	100.00	8	1267
		2	90.87	100.00	219	571
		3	82.48	100.00	865	549
		4	76.62	100.00	1213	477
		5	68.24	96.39	1312	319
23	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	1	96.80	100.00	255	899
		2	83.89	97.13	405	168
		3	75.50	94.09	778	124
		4	70.48	93.70	814	155
		5	67.61	94.70	1003	286
26	0.5%Pd/Си6.1	1	97.87	100.00	10	2612
		2	98.71	100.00	10	2352
		3	95.33	100.00	6	361
		4	92.26	99.44	72	470
		5	86.55	97.88	198	655
34	0.5%Pd/CG-5	1	94,85	96,84	8	
		2	95,41	100,00	11	

№ при- мера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК			
			Пропускание щелоч- ных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
			340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
		3	93,72	98,87	71	
		4	91,28	97,72	360	
		5	89,16	97,24	739	

Таблица 5. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 38 (при начальном содержании п-КБА 30 000 м.д.)

№ примера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК			
			Пропускание щелочных растворов, %		Содержание п-КБА, м.д.	
			340 нм	400 нм		
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Си6.1	1	92,22	97,00	10	
		2	94,34	98,33	20	
		3	93,93	97,46	31	
		4	79,58	93,73	41	
		5	77,89	93,46	156	
34	0.5%Pd/CG-5	1	97,95	98,54	9	
		2	91,15	97,67	37	
		3	88,29	97,68	434	
		4	72,85	97,52	1607	
		5	41,71	92,83	3447	

Таблица 6. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 39

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Продолжительность опыта (t), ч	Вес кат. (P <sub>wt</sub> ), г	L <sub>W</sub> <sup>1)</sup>	Характеристики очищенной ТФК			
					Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
					340 нм	400 нм		п-КБА
1	0.5%Pd/Сиб.1	8	2.00	29.5	90.7	97.2	15	460
3	0.2%Ru-0.3%Pd/Сиб.1	10	2.00	4.2	92.17	99.21	32	1930
3	0.2%Ru-0.3%Pd/Сиб.1	10	2.00	18.8	83.01	91.88	80	116
4	0.5%Pd/Сиб.1	10	2.00	1.2			55	1242
4	0.5%Pd/Сиб.1	10	2.00	20.3	86.6	99.3	189	10
7	0.5%Pd/CG-5	10	2.00	22.4	88.75	97.19	164	39
8	0.2%Ru-0.3%Pd/CG-5	10	2.00	17.3	92.13	99.27	100	152
33	0.5%Pd/КВУ-1	10	2.00	20.1	87.81	98.46	80	162
34	0.5%Pd/ CG-5	10	2.00	20.2	89.7	95.3	15	162

<sup>1)</sup> Объемная нагрузка на катализатор  $L_w = W_{\text{ТФК}} / (P_{\text{wt}} \cdot t)$ , где  $W_{\text{ТФК}}$  - объем раствора ТФК, пропускаемый через слой катализатора за время t.

## Формула изобретения

1. Каталитическая композиция для очистки терефталевой кислоты, включающая кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, отличающаяся тем, что в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения активных компонентов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.
2. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает кристаллиты палладия и родия.
3. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает кристаллиты палладия и рутения.
4. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает кристаллиты палладия и платины.
5. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что общее содержание металлов изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас. %.
6. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что весовое отношение палладия к другим металлам изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.
7. Способ приготовления каталитической композиции для очистки терефталевой кислоты нанесением каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного из металлов VIII группы на поверхность гранул углеродного носителя, при контакте указанных гранул с водным раствором солей палладия или солей палладия и, по крайней мере, одного из металлов VIII группы с получением предшественника "соль металла - пористый углерод", в котором предшественник сушат и обрабатывают восстановителем в количестве, достаточном для восстановления поверхностных солей металлов до

- 5 кристаллитов металлов, отличающийся тем, что в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20% с получением металлического или биметаллического катализатора.
- 10 8. Способ по п.7, отличающийся тем, что указанную каталитическую композицию готовят с использованием одного из следующих предшественников металлов:
- $H_2PdCl_4$  или  $Pd(NO_3)_2$ ;
- $H_2PdCl_4$  и  $RuOHCl_3$  или  $RuNO(NO_3)_3$ ;
- 15  $Pd(NO_3)_2$  и  $RuOHCl_3$  или  $RuNO(NO_3)_3$ .
9. Способ по п.7, отличающийся тем, что для приготовления указанной каталитической композиции используют азотнокислые растворы солей палладия и/или рутения с концентрацией свободной азотной кислоты от 37 до 170 г/л.
- 20 10. Способ по п.7, отличающийся тем, что биметаллические катализаторы готовят совместным нанесением предшественников металлов.
11. Способ по п.7, отличающийся тем, что биметаллические катализаторы готовят последовательным нанесением предшественников металлов.
- 25 12. Способ очистки терефталевой кислоты от п-карбоксибензальдегида в присутствии водорода с использованием каталитической композиции, которая включает кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, отличающийся тем, что в
- 30 качестве углеродного материала в каталитической композиции используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы



- 5     распределения активных компонентов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.
13. Способ по п.12, отличающийся тем, что каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и родия.
14. Способ по п.12, отличающийся тем, что каталитическая композиция  
10     включает кристаллиты палладия и рутения.
15. Способ по п.12, отличающийся тем, что каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и платины.
16. Способ по п.12, отличающийся тем, что общее содержание металлов в каталитической композиции изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас. %.
- 15     17. Способ по п.12, отличающийся тем, что весовое отношение палладия к другим металлам в каталитической композиции изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.
18. Способ по п.12, отличающийся тем, что концентрация п-карбоксибензальдегида в предназначенной для очистки терефталевой кислоте  
20     изменяется от 1000 до 30 000 м.д.

# Каталитическая композиция, способ ее приготовления и способ очистки терефталевой кислоты

## Реферат

5

Изобретение относится к каталитическим композициям для очистки терефталевой кислоты на основе металлов VIII группы, способам их приготовления и к процессу очистки терефталевой кислоты, пригодной в дальнейшем для синтеза полимеров полиэстера и сополимеров, используемых в производстве текстильных волокон.

Изобретение решает задачу создания селективных и стабильных катализаторов и процессов, в которых бы сырая терефталевая кислота с высоким начальным содержанием п-карбоксибензальдегида селективно гидрировалась в п-толуиловую кислоту или/и декарбонилировалась в бензойную кислоту с низким остаточным содержанием п-карбоксибензальдегида.

Задача решается использованием в способе очистки терефталевой кислоты каталитической композиции, включающей кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, где в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения активных компонентов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

Каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и родия, или палладия и рутения, или палладия и платины, общее содержание металлов изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас.%, весовое отношение палладия к другим металлам изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 99/00477

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 : B01J 23/40, 21/18, 37/02; C07C 51/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 : B01J 23/40-23/46, 21/18, 35/10, 37/02; C07C 51/42, 63/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4791226 A (AMOCO CORPORATION) 13 December 1988 (13.12.88)	1-18
A	US 4892972 A (AMOCO CORPORATION) 9 January 1990 (09.01.90)	1-18
A	EP 0222499 A1 (AMOCO CORPORATION) 20 May 1987 (20.05.87)	1-18
A	EP 0222500 A1 (AMOCO CORPORATION) 20 May 1987 (20.05.87)	1-18
A	SU 1660282 A1 (INSTITUT KATALIZA SO AN SSSR et al) 10 February 1997 (10.02.97)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2000 (14.04.00)

Date of mailing of the international search report

27 April 2000 (27.04.00)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

R. U

Telephone No.

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №

PCT/RU 99/00477

**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:** B01J 23/40, 21/18, 37/02; C07C 51/42

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

**В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:**

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

B01J 23/40-23/46, 21/18, 35/10, 37/02; C07C 51/42, 63/26

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

**С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 4791226 A (AMOCO CORPORATION) Dec. 13, 1988	1-18
A	US 4892972 A (AMOCO CORPORATION) Jan. 9, 1990	1-18
A	EP 0222499 A1 (AMOCO CORPORATION) 20.05.87	1-18
A	EP 0222500 A1 (AMOCO CORPORATION) 20.05.87	1-18
A	SU 1660282 A1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА СО АН СССР и др.) 10.02.97	1-18

☐ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

\* Особые категории ссылочных документов:

A документ, определяющий общий уровень техники

E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

O документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.

T более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

& документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска: 14 апреля 2000 (14.04.2000)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 27 апреля 2000 (27.04.2000)

Наименование и адрес Международного поискового органа:  
Федеральный институт промышленной собственности

Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1

Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Н.Путова

Телефон № (095)240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)